УДК 678.644:547+541.13

М.Є. БЛАЖЕЄВСЬКИЙ, канд. хім. наук, НФаУ
А.І. БАТАЛОВ, ХІТВ НТУ “ХПІ”
В.В. ДЯДЧЕНКО, канд. хім. наук, ХІТВ НТУ “ХПІ”

ПРОБЛЕМИ ЗНИЩЕННЯ ХІМІЧНОЇ ЗБРОЇ ТА БІОЛОГІЧНИХ ЗАСОБІВ. ОРГАНІЧНІ ПЕРОКСИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ ДЛЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ БОЙОВИХ ТОКСИЧНИХ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН ТА ХВОРОБОТВОРНИХ МІКРОБІВ

Розглянуто сучасні високоефективні методи дегазації бойових токсичних хімічних речовин (БТХР). Запропоноване застосування водних розчинів аліфатичних пероксикислот у комплексі з поверхнево-активними речовинами та каталізаторами міжфазового переносу. Вони необоротно та швидко оксидують і/або пер(гідролізують) такі найнебезпечніші представники хімічної зброї, як фосфоровмісні БТХР, азотні й сірчані іприти та люїзит зі ступенем конверсії до 99,999%. Показано, що продукти процесу знешкодження більше ніж на порядок менш токсичні, не мають бойових характеристик та піддаються утилізації – генерації речовин, які використовуються у хімічній промисловості.

The modern high-performance methods of degasification of battle toxiferous chemical agents (BTCA) are reviewed. The applications of aqueous solutions aliphatic peroxy acids in a complex with surface-active agents and catalysts of interphase carry are offered. They is irreciprocal and is fast oxidized and/or per(hydrolysis) such most dangerous quoters of a chemical weapon, as organophosphorus compound BTCA, nitrogen and sulfuric mustard gases and lewisite with conversion level up to 99,999%. Is rotined, that the products of process of rendering more than on the order less toxiferous, have no the battle characteristics and the salvaging - yield to generating of materials, which one will be used in a chemical industry.

В теперішній час, за умов переходу у відношеннях держав світу від конфронтації і накопичення арсеналів зброї масового ураження до мірного співіснування і створення колективних основ безпеки, набуває актуальності проблема знищення запасів хімічної зброї. Прийняті воєнні доктрини проведення війни тільки звичайними засобами обумовлюють систему міжнародної безпеки, центральне місце в якій займає програма повної ліквідації засобів масового знищення.

Разом з цим, як показують останні локальні збройні конфлікти та події у світі, збільшується ймовірність скоєння терористичних актів із застосуванням токсичних речовин, зруйнуванням хімічно небезпечних об’єктів та використанням біологічних засобів.

Сьогодні ЗС України мають на озброєнні різноманітну бронетанкову техніку, яка являється найнадійнішим мобільним засобом захисту від зброї масового ураження та здатна виконувати бойові задачі в умовах застосування ядерної, хімічної та біологічної зброї. Штатні рецептури спеціальної обробки, які стоять на озброєнні вже більш п’ятидесяті років, за умов сучасності не відповідають вимогам швидкості та повноти процесу, оказують значний корозійний вплив на конструктивні матеріали (сталь, лакофарбові матеріали, гуму, пластмаси) та є токсичними та вогненебезпечними. У настановах зі спеціальної обробки озброєння та військової техніки вказано на необхідність змащення мастилами оброблені поверхні після проведення дегазації та дезинфекції.

Таким чином виникла потрібність заміни існуючих дегазуючих та дезинфікуючих речовин (рецептур) на речовини, які за інтегральним показником ефективності є більш якіснішими.

Сьогодення має розвинену хімічну промисловість, яка здатна вирішити ці завдання з оптимальними значеннями цільових, експлуатаційних та модифікаційних властивостей.

У сучасних технологіях багатотоннажної ліквідації токсичних речовин застосовується високотемпературна обробка. Проведена в окисному чи відновному середовищі вона дозволяє не тільки деструктувати токсичні агенти, але й утилізувати відходи, які є продуктами реакції детоксикації.

Найчастіше використовується такий метод знищення хлорорганічних відходів як високотемпературне окиснення. Більш поширений його різновид – вогневе знешкодження (спалювання). Основні компоненти газової фази, що утворяться при спалюванні хлорорганічних речовин, – кислотні оксиди і галогеноводень – можна утилізувати. Для цього використовують водні розчини лугів, карбонату натрію, гідроксиду кальцію, карбонату кальцію й ін. Такий підхід дозволяє домогтися прийнятних техніко-економічних показників. Однак, метод спалювання хоча і забезпечує зниження об’єму відходів, проте не виключає ризику емісії до навколишнього середовища екотоксикантів – діоксинів та їхніх еквівалентів [1]. Для утворення цих дуже токсичних сполук у системі очищення димових газів досить присутності діоксиду вуглецю, хлороводню або сполук Феруму.

Як альтернативний варіант розглядається метод хімічної обробки пероксикарбоновими кислотами, котрий базується на реакції окиснення іприту в нетоксичний сульфоксид:

$$S(CH_2\,CH_2Cl)_2 + RCO_3H \rightarrow O=S(CH_2\,CH_2Cl)_2 + RCO_2H$$

Проблема утилізації надтоксичних речовин і, зокрема, технічного іприту, який знаходиться на збереженні, пов’язана з вирішенням ряду задач. Насамперед необхідно вирішити питання про доцільність застосування продуктів утилізації. Практично всі, запропоновані до теперішнього часу, способи детоксикації іприту припускають утилізацію продуктів відповідних хімічних реакцій. Напрямком утилізації продукту детоксикації іприту пероксикарбоновими кислотами – відповідного сульфоксиду – є генерація інгібіторів окиснення нафтопродуктів [2]. Біс(2-хлоретил)сульфоксид може використовуватися для синтезу полісульфідів [3], або може бути переведений при дії полісульфіду натрію в тіоколи:

$$O=S(CH_2\ CH_2Cl)_2 + nNa_2S_4 \rightarrow Na_2\text{-}[\text{-}S\ CH_2\ CH_2S(O)\ CH_2\ CH_2S_2\text{-}S\text{-}]n\text{-}SNa \rightarrow$$
$$\rightarrow (HCl/H_2O)\ HS_3\text{-}[\text{-}S\ CH_2\ CH_2S(O)\ CH_2\ CH_2S_2\text{-}S\text{-}]n\text{-}SH$$

Спосіб реалізується в однобічному процесі з практично повною конверсією вихідного сульфіду.

Сульфоксид може використовуватися як напівпродукт синтезу олігосульфідосульфоксидів загальної формули $Na\text{-}[\text{-}CH_2\text{-}CH_2S(O)\text{-}CH_2\text{-}CH_2S\text{-}]_n\text{-}SC(S)OC_4H_9$, які є ефективними сорбентами благородних металів [4].

Одним з основних факторів, які заважають детоксикації іприту, є його обмежена розчинність у водних розчинах речовин-дегазаторів, (при 25 °С розчинність складає 0,0043 моль на 1 л) [5]. Разом з тим перевага методів детоксикації у водних дегазуючих розчинах безсумнівна, тому що вода є найбільш доступним і екологічно безпечним компонентом. Оскільки повнота знешкодження гетерофазних систем типу “іприт – водний розчин дегазатора”, “розчин іприту в гідрофобних розчинниках – водний розчин дегазатора” насамперед лімітується розчинністю компонентів, одним зі шляхів підвищення ефективності дегазації іприту може бути використання каталізаторів міжфазного переносу.

Запропоновано спосіб детоксикації іприту за умов міжфазного каталізу [6], який полягає у взаємодії водних розчинів лугів з іпритом та його розчинами в гідрофобних розчинниках за участю каталізаторів міжфазного переносу (у кількості 1 : 1000 до кількості вихідного іприту). Процес проводять при температурі 40 – 60 °С при перемішуванні реакційної маси за допомогою вібрації. Детоксикація, в залежності від співвідношення “луг : іприт : каталізатор”, закінчується через 5 – 30 хв. По закінченні реакції лужна емульсія спалюється або піддається утилізації. Ступінь конверсії іприту досягає 99,999 %. Основними продуктами є 1,4-дитіан (15,2 %), 2-хлоретилвінілсульфід (46,1 %) і пропілвінілсульфід (1,6 %).

Комплекти для ідентифікації хімічних отруйних речовин (ХОР) являють собою розчини чистих ХОР у хлороформі, які використовувалися як стандартні розчини. Вони підлягають детоксикації перед похованням на ділянці для небезпечних відходів.

Найбільш бажане застосування мінімальних кількостей єдиного універсального реагенту для руйнування усіх трьох ХОР. Таким реагентом може стати м-хлорпероксибензойна кислота, що швидко окиснює всі три ХОР при 20 – 25ºС. Люїзит окиснюється до 2-хлорвініларсонової чи 2-хлорвініларсової кислоти, іприт до відповідного сульфоксиду чи сульфону; кінетика окиснення азотних іпритів більш складна, кінцеві продукти є алкоксіаміни [7].

Вивчено окиснення сульфідів і окисний гідроліз алкіларілсульфідів монопероксисульфатним аніоном. Швидкість реакції різко зростає зі збільшенням вмісту води в складі розчинника. Швидкість окиснення зростає з ростом

електронодонорних властивостей замісників у сульфідах. Отримано негативні значення ентальпій і ентропій активації вивчених процесів. Окисний гідроліз тіоарільних ефірів є значно більш повільним процесом через високі значення ентальпії активації, при чому вплив розчинника й ефекти замісників подібні аналогічним ефектам при окисненні сульфідів [8].

Методом газорідинної хроматографії вивчене окиснення 2-хлоретилфенілсульфіду монопероксифталатом магнію в 20 %-вому водному N-метил-2-піролідиноні при 4-22°С. Кінцевим продуктом реакції є відповідний сульфон з проміжним утворенням сульфоксиду. За умов реакції псевдопершого порядку при pH 4,5 окиснення сульфіду в сульфоксид відбувається настільки миттєво, що авторам не удалося виміряти константи швидкості у вивченому температурному інтервалі. При співвідношенні “сульфід : пероксикислота” 1 : 2, pH 9,5 і 4 °С окислювання сульфіду в сульфоксид є відносно повільною реакцією (час напівперетворення сульфіду складає 8 хв.) [9].

У [10] досліджена деструкція VX у водному розчині гідроксиду натрію з пероксидом водню і без нього.

Сульфоксид іприту і N-оксиди азотних іпритів є твердими речовинами та не здатні до шкірної резорбції.

У таблиці приведені дані про токсичність деяких продуктів окислювання аналогів іпритів. Видно, що продукти окислювання азотистих іпритів приблизно на порядок менш токсичні у порівнянні з власне отруйними речовинами. Ці дані свідчать про перспективність запропонованого пероксикислотного методу для дегазації іпритів.

Таблиця.

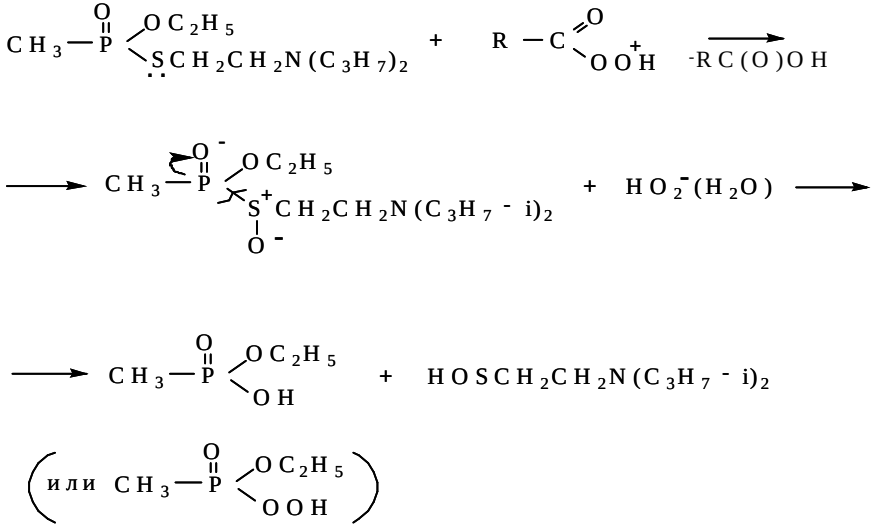
Токсикологічна характеристика азотних іпритів і продуктів їх окиснювальної детоксикації

№, з/п	Назва сполуки	LD_{50}, мг/кг
1.	Метил-біс(2-хлоретил)амін	2,4
2.	Метил-біс(2-хлоретил)амін N-оксид гідрохлорид	75-125
3.	Етил-біс(2-хлоретил)амін гідрохлорид	1,05
4.	Етил-біс(2-хлоретил)амін N-оксид гідрохлорид	50-100
5.	Трис-(2-хлоретил)амін гідрохлорид	2,1
6.	Трис-(2-хлоретил)амін N-оксид гідрохлорид	2,5-5,0

Фосфорорганічні токсичні сполуки відносно легко реагують з пероксидом водню і пероксикарбоновими кислотами в лужному середовищі при значеннях pH ≥ 8,4. Vx поводиться скоріше як нуклеофільний реагент, то му у

водних розчинах переважно взаємодіє з електрофільними речовинами. Найслабшим в молекулі Vx є зв'язок "Фосфор – Сульфур". Він ще більше послаблюється після приєднання електрофільного йону до атома Сульфуру, тому реакція відбувається головним чином з розривом цього зв'язку.

Властивості VX як нуклеофільного реагенту обумовлені наявністю вільних пар електронів на атомах Сульфуру й Нітрогену, завдяки чому бойова токсична хімічна речовина є основніша ніж пероксидний полярний зв'язок пероксикарбонової кислоти. Безумовно, основність і нуклеофільність атомів Сульфуру й Нітрогену різні, тому в одних реакціях VX виступає як типова основа, а в інших – як нуклеофільний реагент. Реакції VX з електрофільними реагентами, такими як органічні пероксикарбонові кислоти, відбуваються за схемою електрофільного приєднання до атома Сульфуру з утворенням сульфонієвих похідних. У продуктах приєднання зв'язок P – S послаблюється через зсув електронів до позитивно зарядженого атома Сульфуру. Це спричиняє збільшення дефіциту електронної густини на атомі Фосфору і зростання на ньому часткового позитивного заряду. Тому продукт реакції легко піддається нуклеофільній атаці, наприклад, молекулою води і/або гидроген пероксида. Пероксикарбонові кислоти взаємодіють з VX з розривом зв'язку P–S і утворенням нетоксичних похідних метилфосфорної та етансульфонової кислот (схема 1).



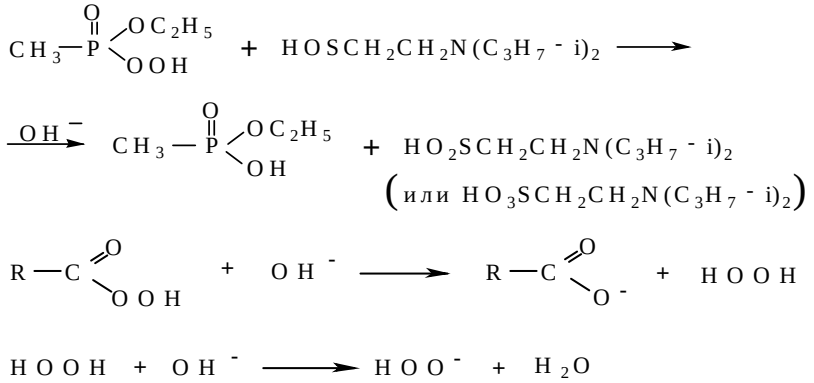
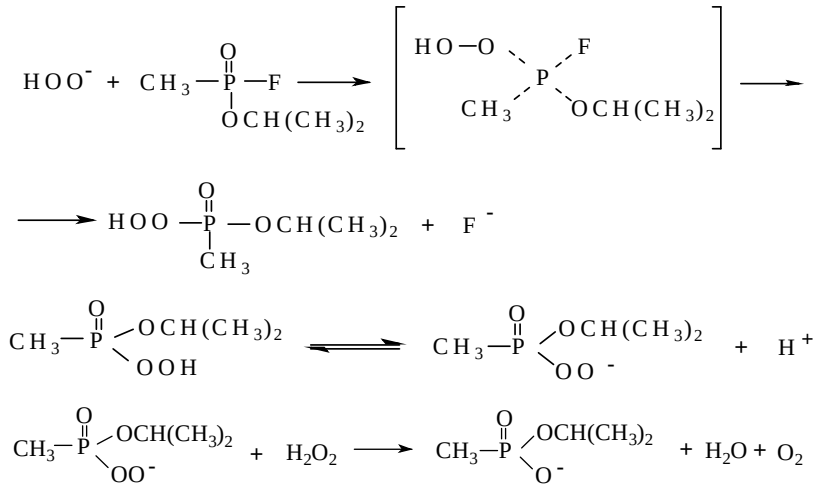


Схема 1. Хімізм процесу окисно-гидролітичного перетворення VX під дією суміші пероксикарбонової кислоти і гидроген пероксиду в слабколужному середовищі

Для зарину і DFP (діізопропілфторфосфат) характерні реакції нуклеофільного заміщення біля позитивно поляризованого атому фосфору з утратою флуору, причому цей процес відбувається через стадію перехідного стану, тобто має місце бімолекулярний механізм (схема 2):



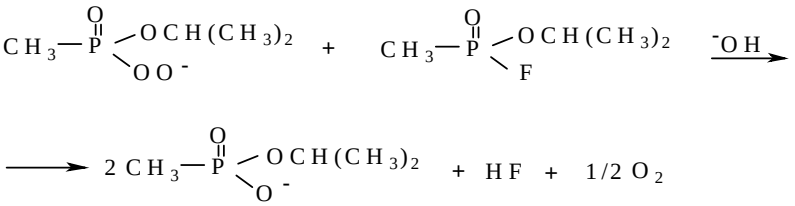


Схема 2. Перетворення зарину під дією суміші
"пероксикарбонова кислота-гидроген пероксид."

Гідроліз зарину (GB) у присутності лугів відбувається значно швидше, ніж у присутності кислот. Це пояснюється значно більшою нуклеофільністю аніона гідроксилу OH^- у порівнянні з недисоційованою молекулою води. З гидроген пероксидом в лужному середовищі (реакція з HOO^-) реакція взаємодії із зарином за механізмом ідентична лужному гідролізу даної БТХР. Як гідропероксид ізопропілового ефіру метилфосфорної кислоти, що утворюється як продукт, так і її аніон швидко розкладається до нетоксичних продуктів у результаті реакції або з гидроген пероксидом, або з іншою молекулою GB. Так при pH 7,4 час 50% гідролізу БТХР у присутності 0,1% H_2O_2 скорочується з 8 годин до 84 хв., а при pH 8,4 – з 84 хв. до 12 хв. Для дегазації GB та інших фторангідридів алкілфосфонових кислот рекомендується 3% розчини H_2O_2 у лугах; у них розкладання БТХР відбувається приблизно в 50 разів швидше, ніж за умов лужного гідролізу.

У порівнянні з такими штатними речовинами для дегазації, як Кальцію гіпохлорит, дихлоретан, луги та хлораміни різного складу, вплив перексикарбонових кислот на конструктивні матеріали об’єктів, практично відсутній.

Таким чином показана доцільність застосування органічних пероксикарбонових кислот, як високоефективних та універсальних за спектром дії дегазуючих засобів БТХР.

Список літератури: 1. *Glasser H., Chang D.P.Y., Hiekman D.C.J.* All Waste Manage. Assoc., 1991, v. 41, N 9, P. 1180-1188. **2.** *Аникиенко Д.А., Кузьменко А.И.* Металлокомплексный катализ обрыва цепей окисления сульфоксидов: Тез. докл. VI нефтехим. симпоз. Киев. (15-20 окт. 1990 г.). М.: Наука, 1990, 127 с. **3.** *Abrams J.T., Barker R.L., Jones W.E., Woodward F. J.Soc*., Chem.Ind.,1949, v. 68, N 8, P. 237. **4.** *Машкина А.В.* Кинетика и катализ, 1986, т. 27, N 4, С. 860-868. **5.** *Соборовский Л.З., Эпштейн Г.Ю.* Химия и технология боевых отравляющих веществ. М.-Л.: Госиздат. оборон. пром., 1938. 587 с. **6.** *Щербакова Л.Ф., Шантроха А.В., Гормай В.В. и др.* В сб.: Экологические проблемы уничтожения химического оружия. Тез. докл. науч.-техн. конф. (10-11 июня 1993 г.). Вольск, 1993, С.13-14. **7.** *Szafnaniec Liuda L., Rohrbaugh Denni K., Procell Lawrence R., Moclner Brian K., Yang Yu-Chu.,* Окисление льюзита, сернистого и азотистого иприта. Научная конференция по исследованию химического оружия, Абердик, шт. Мэриленд, 16-19 ноября 1993 г. Аннотация. Oxidation of Lewisite and sulfur and nitrogen mustards / // Sci. Conf. Chem. Def. Res. Aberdeen, Md, 16-19 Nov., 1993: Abstr. Dig. / US Army Edgewood Res Dev. And Eng. Cent. – [Aberdeen (Md)], 1993. – P. 44. – Англ. **8.** *Bunton C.A., Foroudian H.J., Kumar Anurad,* Окисление сульфидов и окислительный гидролиз тиоарильных эфиров пероксимоносульфатом. Oxydation of sulfides and oxidative hydrolysis of thioaryl esters by peroxymonosulfate (78) / // Sci. Conf. Chem. Def. Res. Aberdeen, Md, 16-19 Nov., 1993: Abstr. Dig. / US Army Edgewood Res Dev. And Eng. Cent. – [Aberdeen (Md)], 1993. – P. 44. – Англ. .**9.** *Bartram P.W.,* The oxidation of 2-chloroethyl phenyl sulfide by magnesium monoperoxypthalate (88) / // Sci. Conf. Chem. Def. Res. Aberdeen, Md, 16-19 Nov., 1993: Abstr. Dig. / US Army Edgewood Res [Aberdeen (Md)], 1993. – P. 48. – Англ. **10.** *Hovanec J.W., Henderson Vikki D., Albizo Johnnie M.,* The destruction of Vx in aqueous sodium hydroxide with and without hydrogen peroxide (124) // Sci. Conf. Chem. And Biol. Def. Res. Aberdeen, Md, 15-18 Nov., 1994: Abstr. Dig. - [Aberdeen (Md)], 1994. – P. 61. – Англ.

Подано до редколегії 23.05.06